

UN INNOVATIVO AGENTE ISCO A BASE DI PERSOLFATO CATALIZZATO: STUDI DI LABORATORIO E IN CAMPO DI COMPARAZIONE CON SISTEMI TRADIZIONALI DI ATTIVAZIONE

Paola Gorla*, Alberto Leombruni, Marcello Carboni
Regenesis Ltd., Torino

Sommario. L'articolo presenta due prove indipendenti, una a scala di laboratorio su campioni prelevati presso un sito contaminato da idrocarburi e una condotta in piena scala su un sito diverso dal precedente, volte all'analisi del comportamento del PersulfoxTM rispetto al persolfato tradizionalmente attivato alcalinamente. Le prove sono state eseguite presso due diversi Istituti. Il test in laboratorio è stato condotto su un campione di acqua e suolo contaminati da idrocarburi totali (TPH) trattato mediante agenti ossidanti tra cui sono stati confrontati il persolfato attivato alcalinamente e PersulfoxTM. I due reagenti hanno avuto un comportamento analogo in merito alla rimozione dei contaminanti di interesse (COC), con un'ottima efficienza sulla fase acquosa e poco effetto sul suolo, ma con più del 70-90% di prodotto ancora presente dopo 28 giorni dall'inizio della prova, dimostrandosi in grado di degradare i COC. Le fasi di test per la determinazione del SOD (Soil Oxidant Demand) hanno indicato un consumo inferiore di PersulfoxTM rispetto al persolfato attivato alcalinamente, mentre le prove di titolazione hanno evidenziato comportamenti differenti rispetto all'aggiunta di acidi e basi.

La prova in campo è stata articolata in una doppia applicazione in un plume contaminato da idrocarburi in Canada. Persolfato attivato alcalinamente e PersulfoxTM sono stati iniettati in due differenti porzioni del plume. L'acquifero era caratterizzato da sabbie limose con permeabilità media e da condizioni solfato riducenti e la concentrazione di TPH risultava pari a 80 mg/l. Piezometri di monitoraggio, punti di campionamento delle acque e sondaggi sono stati utilizzati al fine di verificare i parametri di campo e le concentrazioni dei COC e definire come i due prodotti si distribuivano e comportassero. In riferimento alla distribuzione essi hanno avuto un comportamento analogo ma il PersulfoxTM è sembrato avere una maggiore longevità senza necessità di ulteriori azioni specifiche per mantenerlo attivo (es. controllo pH). Le concentrazioni dei COC sono diminuite in entrambi i casi ma con efficienza maggiore nel campo del PersulfoxTM e senza ricarica di contaminazione durante il periodo di monitoraggio.

Parole chiave: persolfato, catalizzatore, bonifica, acquifero, ossidazione

* The Tramshed, Beehive Yard Walcot Street Bath, BA1 5BB (UK). Tel 02.123456789; fax 02 987654321. pgoria@regenesis.com

A NEW CATALYZED PERSULFATE ISCO AGENT: LAB AND FIELD TEST TO COMPARE IT WITH TRADITIONAL ACTIVATION SYSTEM

Abstract. This paper presents two independent tests, one lab test on a TPH contaminated site and the one field test on another site, aimed to analyse the different behaviour of PersulfoxTM and traditional base-activated persulfate. Tests have been done in two different institutes. The lab test has been conducted on a TPH contaminated soil and groundwater sample that has been treated by oxidant reagents, between which, base-activated persulfate and PersulfoxTM have been compared. The two reagents had similar behaviour with respect to COCs removal with a very good efficiency on aqueous phase and little effects on soil, but with more than 70 to 90% of product still present after 28 days test (able in this way to degrade COCs as they desorb from soil). SOD (Soil Oxidant Demand) test phase indicated a lower consumption for PersulfoxTM than for activated persulfate, and soil buffering test indicated different behaviours while adding an acid or a base.

Field testing activities have been done by a double application on a hydrocarbon contaminated plume in Canada. They injected NaOH-activated persulfate and PersulfoxTM across two different plume's sections. The aquifer was characterized by silty sands with medium permeability and sulfate reductive conditions and total HC concentration was 80 mg/l. Monitoring wells, groundwater sampling points and soil drillings have been used in order to monitor field parameters and COCs concentrations and define how the two products distribute and behave; looking at product distribution they had a similar behaviour while PersulfoxTM seemed to have a higher longevity with no need of further specific actions (as pH controlling) in order to keep it active. COCs concentrations went down in both cases but with higher efficiency in PersulfoxTM field with no rebound seen in monitoring period.

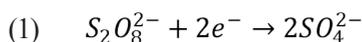
Keywords: persulfate, catalysts, remediation, aquifer, oxidation

Ricevuto il 9-3-2015. Modifiche sostanziali richieste il 20-5-2015. Correzioni richieste il 3-9-2015. Accettazione il 15-9-2015.

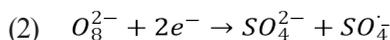
1 INTRODUZIONE

1.1 In Situ Chemical Oxidation (ISCO) mediante persolfato

Il persolfato di sodio, considerato un potente ossidante con potenziale di ossidazione standard pari a 2.0V, reagisce direttamente con le diverse sostanze organiche con cui entra in contatto, acquisendo elettroni mediante un processo di ossidazione diretta, secondo la seguente reazione



ed in via indiretta mediante la produzione di radicali estremamente reattivi (l'anione persolfato reagisce con un altro composto in modo da formare atomi con disaccoppiati) di cui i principali sono il radicale solfato (eq. 2) e quello ossidrilico (eq. 3) (Peyton, 1993; Furman, et. al., 2012) secondo le seguenti reazioni



Da considerare che molti degli studi condotti sui radicali generati durante i processi di ISCO con persolfato, si focalizzano principalmente sull'impatto che i soli radicali persolfato e ossidrilico hanno sull'ambiente circostante, nonostante anche il radicale perossidrilico (HO_2^{\cdot}) e l'anione super-ossido ($O_2^{\cdot-}$) (Watts, 2012) svolgano un ruolo importante nei processi di ossidazione.

Il potenziale di ossidazione standard del persolfato (reazione diretta) risulta simile a quello dell'ozono (2.1V), maggiore di quello del perossido d'idrogeno (1.8V), del percarbonato di sodio (1.8V) e del permanganato (1.7V) (ITRC, 2005), mentre quelli dei suoi radicali solfato e ossidrilico (2.43V (Huie, et. al. 1991) e 2.59V (Bosmann, et. al. 1998) rispettivamente risultano addirittura maggiori; questo parametro fornisce informazioni significative in merito alla termodinamica delle reazioni (se queste siano favorite o meno termodinamicamente) ma non fornisce alcuna informazione in merito alle cinetiche. È infatti stato individuato già da tempo come l'ossidazione diretta dei contaminanti organici da parte del persolfato di sodio, in cui due elettroni vengono trasferiti simultaneamente (eq.1), proceda cineticamente a basse velocità (House, 1962), mentre quella ottenuta attraverso l'attivazione dei radicali risulta più rapida (Petri, et. al., 2011).

L'ossidazione dei composti organici mediante radicali può essere distinta in tre diverse fasi consecutive: *attivazione* (inizio del processo di formazione dei radicali), *propagazione* (i radicali ossidano la massa contaminante ed allo stesso tempo generano altri radicali inorganici ed

organici, comprese le frazioni dei contaminanti oggetto di trattamento) e *terminazione* (il processo di scambio sequenziale di elettroni cessa).

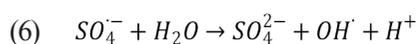
I meccanismi classici utilizzati per attivare il persolfato nei processi ISCO comprendono l'utilizzo di ferro, calore, perossido d'idrogeno o condizioni alcaline; nel presente articolo si riporta solo brevemente un'indicazione in merito al processo di attivazione alcalina in quanto maggiormente attinente all'oggetto della trattazione.

In presenza di elevati valori di pH il persolfato tende ad attivarsi ed a formare radicali solfato, e ciò non è determinato da un effetto di catalizzazione ma piuttosto, è da considerarsi un effetto diretto della necessità di una base nelle reazioni chimiche di formazione dei radicali solfato. Una volta attivata la reazione, questa si propaga con la formazione del radicale ossidrilico secondo le espressioni sopra riportate (eq. 2 e 3). In condizioni di pH elevato (>11), l'attivazione alcalina risulta molto produttiva nella generazione sia dei radicali persolfato e ossidrilico con il conseguente instaurarsi di condizioni di propagazione e con la formazione di radicali secondari di tipo inorganico e organico a partire dai contaminanti e dalla sostanza organica presente nel terreno (a pH>11 si osserva in falda anche un processo di idrolisi alcalina che ha un ruolo fondamentale nella decomposizione diretta di alcuni composti organici). La principale criticità spesso riscontrata in fase operativa, è legata al mantenimento delle condizioni ottimali di attivazione del persolfato che, a seconda delle caratteristiche specifiche dell'acquifero oggetto di trattamento, può risultare nelle necessità quasi continua di aggiunta di una base al sistema.

1.2 Chimica del Persulfox™

Il Persulfox™ (marchio registrato di REGENESIS, San Clemente, CA), presenta un doppio meccanismo di attivazione del persolfato, il primo basato sul rilascio di ioni OH- e sulla conseguente creazione di un ambiente alcalino, e il secondo, che entra in azione quando gli ioni ossidrilici vengono consumati ed il pH del sistema si riduce, basato sulla azione di un catalizzatore eterogeneo.

Il prodotto, fornito in forma di polvere solubile, una volta mescolato con acqua, presenta valori di pH >11 avviando quindi la formazione dei radicali solfato e ossidrilico e il fenomeno della propagazione secondo le seguenti espressioni:



La formazione dei radicali in condizioni alcaline risulta possibile in presenza di elevate concentrazioni di ione idrossido. Con il procedere del processo di attivazione alcalina, la base tende a consumarsi e, quindi, condizioni maggiormente acide tendono a svilupparsi nella zona di trattamento. Tali condizioni, che possono risultare accentuate a seconda della capacità tampone della falda trattata, comportano un abbassamento anche sensibile dei valori di pH al di sotto dei limiti di funzionamento dell'attivazione alcalina (Petri, et. al., 2011).

Nel caso di utilizzo del Persulfox™, quando il pH scende verso valori neutri, il catalizzatore eterogeneo si forma all'interno del mezzo acquoso continuando pertanto ad attivare il persolfato e quindi stimolando la degradazione dei contaminanti (Faraone e Azad, 2010)

La base principale del catalizzatore è costituita da silice amorfa, che, quando il pH scende sotto 9, inizia a formare una struttura colloidale; le particelle di silice amorfa sono note per avere un'elevata superficie specifica e presentare spesso porosità interstiziali di dimensioni molto varie che permettono di intrappolare i contaminanti (Goynes et al., 2004) ed i loro sottoprodotti, analogamente a come accade con il carbone attivo.

Nella figura seguente si osserva il processo di formazione del catalizzatore del Persulfox™ una volta aggiunto alla soluzione acqua-prodotto, con pH 11, acido solforico (H_2SO_4) in soluzione al 10% al fine di creare condizioni di pH prossime alla neutralità.

È inoltre noto che la superficie della silice amorfa con-



Figura 1. Formazione del catalizzatore al variare del pH (a sinistra soluzione a $pH > 11$, a destra soluzione a pH neutro)

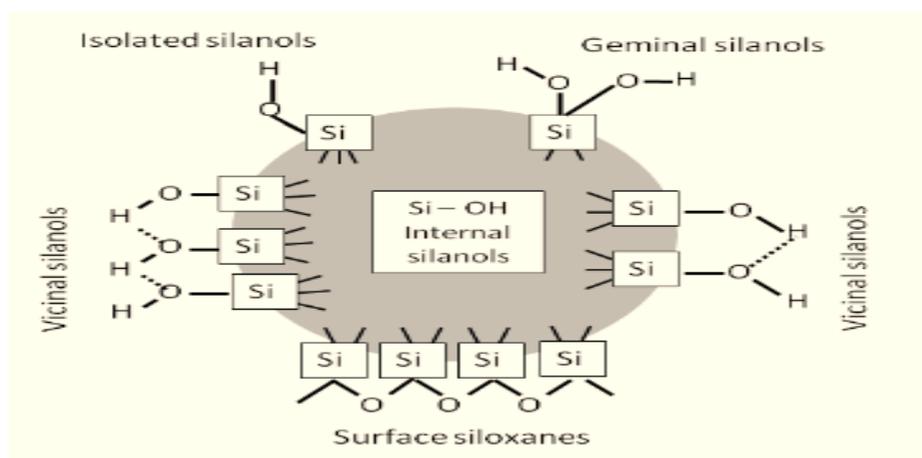


Figura 2. Struttura della particella di silice amorfa (Zhuravlev, 2000)

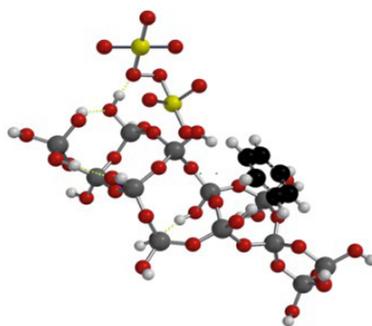


Figura 3. Benzene e persolfato adsorbiti sulla matrice catalitica

tiene gruppi funzionali di silanolo (gruppo ossidrillico direttamente legato all'atomo di silicio) in grado di interagire con lo ione H^+ generato durante le reazioni del persolfato e quindi di fungere da base nei processi di formazione dei radicali indicati in precedenza (eq. da 4 a 6). La presenza dei gruppi silanolo sulla superficie della silice amorfa, ne determina anche un elevato potere adsorbente e la capacità di includere anche metalli ed i loro ossidi (Zhuravlev, 2000)

Al fine di comprendere al meglio l'interazione fra il catalizzatore di silice del PersulfOx™, il persolfato e la massa contaminante, è stato condotto uno studio sulle energie di legame durante lo stato di transizione da reagente a prodotti (Farone, 2013). Uno dei modelli teorici risultanti è illustrato nella figura seguente che mostra una parte della superficie silicica del catalizzatore legata sia allo ione persolfato (giallo) che ad una molecola di benzene (nero). La vicinanza delle due molecole sulla superficie catalitica consente un maggior grado di interazione rispetto ad una soluzione bulk e, quindi, un incremento della cinetica delle reazioni. Questo effetto catalitico può essere ulteriormente potenziato grazie la deposizione di metalli o ossidi di metallo sulla superficie catalitica stessa.

2 TEST DI LABORATORIO

2.1 Materiali e metodi

2.1.1 Obiettivi della prova

Il test di laboratorio in oggetto è stato eseguito presso la PRIMA Environmental Inc. (CA) ed è stato focalizzato sulla valutazione di diversi ossidanti (persolfato attivato - di seguito indicato come AP-pH -, PersulfOx™ - di seguito indicato come PS-Ox e Reagente di Fenton - di seguito indicato come CHP) nel trattamento di campioni di suolo ed acqua contaminati da una miscela di idrocar-

buri contenente prevalentemente composti tipici delle benzine (GRO – gasoline range organics) e del gasolio (DRO – diesel range organics) e oli pesanti (ORO - oil range organics) .

Obiettivi del test erano:

- verificare la capacità di rimozione dei contaminanti organici di ciascun ossidante
- determinare se la rimozione osservata fosse dovuta ad effettiva distruzione o a volatilizzazione (solo per il CHP)
- determinare se l'ossigeno fornito dalla decomposizione del CHP potesse stimolare la biodegradazione post intervento
- valutare gli effetti di ciascun trattamento sui parametri secondari indicatori della qualità delle acque
- misurare il SOD per il AP-pH e per PS-Ox
- determinare la persistenza del CHP
- definire il potenziale di attenuazione naturale del CrVI (nel caso del CHP)

Il presente articolo non riporta la trattazione di tutti gli obiettivi sopra indicati, ma esclusivamente quelli relativi al confronto tra i due ossidanti a base di persolfato (AP-pH e PS-Ox), in quanto reale oggetto di interesse nel caso specifico. Non sono pertanto riportate tutte le fasi di valutazione inerenti il CHP.

2.1.2 Materiali

La prova è stata condotta mediante l'utilizzo di prodotti di uso commerciale, di cui non si riportano i riferimenti, ad esclusione del PersulfOx™ in quanto non direttamente autorizzati dalle ditte fornitrici.

2.1.3 Caratterizzazione preliminare suolo e acqua di falda

Ai fini dell'esecuzione della prova in laboratorio sono stati inviati da una società terza al laboratorio due contenitori contenenti terreni contaminati prelevati presso

Tabella 1 – metodiche analitiche utilizzate per le analisi durante il test di laboratorio

analita	metodica
GRO/BTEX/VOCs	EPA 8260B
DRO/ORO	EPA 8015
Alcalinità	
Cr(VI) – suolo	EPA 7199 or Hach**
Cr(VI) - acqua	(**Hach DR 2800 Spectrophotometer and appropriate Hach kit reagents)
Metalli	EPA 6020
ORP	Sonda multiparametrica
pH	Sonda multiparametrica
Residual HP	Strisce reattive
Residual persulfate	Titolazione
solforati	Hach
TOC	9060
analita	metodica

un sito contaminato da idrocarburi, mantenuti separati fino all'arrivo in laboratorio e quindi omogeneizzati in modo da ottenere un unico campione omogeneo. Successivamente alla formazione del campione, i suoli sono stati setacciati per la rimozione delle particelle di grosse dimensioni (> 0.25") e quindi sono stati sottoposti a caratterizzazione preliminare in riferimento a:

- contaminanti di interesse (GRO, DRO, ORO, VOCs – volatile organic compounds)
- Metalli (As, Cr tot, CrVI, Fe, Mn)
- TOC (total organic carbon)

I terreni così preparati e caratterizzati sono stati utilizzati per la realizzazione delle prove inerenti l'efficacia di rimozione dei contaminanti.

Un terzo contenitore (considerato non contaminato) arrivato contestualmente agli altri due e prelevato nel medesimo sito, è stato mantenuto separato ed utilizzato esclusivamente per la determinazione del SOD che rappresenta la domanda di ossidante da parte del terreno e per la fase di valutazione dell'attenuazione del CrVI (non oggetto del presente articolo).

Il campione di acqua di falda prelevato contestualmente ai campioni di suolo era costituito da una bottiglia in vetro da 1L contenente acqua prelevata da un piezometro e 14 bottiglie in vetro da 1L con acqua prelevata da un altro punto; tutti i campioni sono stati miscelati ed omogeneizzati in un unico contenitore a tenuta, refrigerati e quindi sifonati nuovamente nei contenitori iniziali al fine di minimizzare le perdite per volatilizzazione.

L'acqua omogeneizzata è quindi stata caratterizzata in riferimento a:

- contaminanti di interesse (GRO, DRO, ORO, VOCs)
- Alcalinità
- ORP (potenziale di ossidoriduzione)

- pH
- solfati

Le metodiche analitiche utilizzate per le analisi di caratterizzazione preliminare e per le determinazioni successive durante il test sono riportate nella tabella seguente. Le analisi sono state condotte in parte direttamente presso il laboratorio PRIMA ed in parte presso laboratori esterni.

2.1.4 Titolazione preliminare

Una titolazione preliminare è stata condotta sul suolo (50 g con 50 mL di acqua deionizzata) e sull'acqua di falda (50 ml) al fine di valutare il quantitativo di NaOH necessario per ottenere e mantenere le condizioni ideali per l'attivazione del persolfato (AP-pH). In entrambi i casi è stato aggiunto NaOH (5.83 M per ciascun campione) e quindi monitorato il pH con opportune correzioni mediante ulteriore aggiunta di NaOH in modo tale da mantenere il pH intorno a 11 per 60 minuti consecutivi.

2.1.5 Determinazione del SOD (soil oxidant demand)

Il test per la determinazione del SOD, è realizzato nel medesimo modo per entrambi i reagenti contenenti persolfato, AP-pH e SP-Ox; per ogni reagente sono state preparate due serie di reattori (quattro replicati per ciascuna serie) costituiti da 75 g di suolo e 75 ml di soluzione acquosa proporzionando acqua e reagenti in modo tale da ottenere, per ciascun ossidante, due dosaggi pari a 5 g/l (basso) e 15 g/l (alto).

Al tempo 2, 4, 7 e 21 giorni un replicato per ciascuna serie è stato campionato in modo distruttivo e quindi analizzato con riferimento al persolfato residuo utiliz-

zando il metodo di titolazione mediante permanganato di potassio (KMnO₄/FAS).

Il SOD è stato quindi calcolato mediante l'espressione:

$$(7) \quad SOD = ([SP]_{init} - [SP]_t) \times \left(\frac{V}{M}\right)$$

in cui

SOD domanda di ossidante dovuta al suolo ($\frac{g_{SP}}{g_{suolo}}$)

concentrazione iniziale di persolfato di sodio (g/l)

concentrazione di persolfato di sodio al tempo t (g/l)

V volume totale della fase acquosa (l)

M massa di suolo (kg)

2.1.6 Valutazione della rimozione dei contaminanti

Per ogni reagente, la prova è stata condotta allestendo 11 reattori di tipo batch, ciascuno costituito da 325 g di suolo, 825 ml di acqua di falda e 150 ml di soluzione contenente AP-pH, o PS-Ox oppure acqua deionizzata (DI), in volume totale pari a 975 ml, utilizzata come controllo. I reattori sono quindi stati predisposti in base alle analisi pre-

viste, come riportato nella tabella seguente, tenendo conto che ogni campionamento sarebbe stato di tipo distruttivo; i quantitativi di reagente utilizzati sono stati definiti sulla base della domanda stechiometrica di ossidante relativa alle concentrazioni di contaminanti di interesse, dei parametri secondari e del SOD stimato. Il dosaggio di NaOH è stato determinato considerando un rapporto pari a 2:1 in moli tra NaOH e persolfato più il quantitativo stimato mediante il test di titolazione per supplire al potere tampone iniziale del suolo.

Tutti i campioni sono stati analizzati in riferimento ai contaminanti di interesse dopo 7 e 28 giorni (ogni analisi è stata di tipo sacrificale); il campione a T=0 è stato prelevato un'ora dopo la predisposizione dei reattori.

Sono inoltre state eseguite alcune analisi per l'individuazione degli effetti secondari, con particolare riferimento al rilascio di metalli.

2.2 Risultati

Tabella 2 - Quadro riassuntivo relativo all'allestimento della prova ed alle analisi relative ai contaminanti di interesse effettuate, con indicazione anche dei dosaggi di reagenti utilizzati

Test	n. replicati	dosaggio iniziale SP (g/L)	Attivatore	T analisi (giorni)
T=0	1	-	-	0
AP-controllo	2	-	-	7,28
AP-pH - bassa	2	12	NaOH (pH>11)	7, 28
AP-pH - alta	2	36		
PS-Ox - bassa	2	12	Persulfox	7, 28
PS-Ox - alta	2	36		

2.2.1 Caratterizzazione iniziale

Di seguito sono riportati i risultati della caratterizzazione preliminare; si osserva la presenza di idrocarburi (sia GRO che DRO) in concentrazione inferiore a 100 mg/kg, e un modesto contenuto di BTEXS (concentrazione inferiore a qualche mg/kg); nelle acque, gli idrocarburi

leggeri (GRO) e pesanti (DRO) risultano presenti in concentrazione rispettivamente superiore a 8 mg/l e inferiore ad 1 mg/l, mentre la concentrazione di BTEXS supera il valore di 2 mg/l.

2.2.2 Stima del SOD

La prova per la stima del SOD ha evidenziato un abbat-

Tabella 3 – Risultati delle analisi preliminari effettuate sui suoli e sulle acque utilizzati per il test di laboratorio

analita	unità di misura	suolo	acqua
DRO	mg/kg o mg/l	39	0.23
GRO	mg/kg o mg/l	250	8.4
benzene	ug/kg o ug/l	<100	950
toluene	ug/kg o ug/l	<100	50
etilbenzene	ug/kg o ug/l	2400	500
m,p-xileni	ug/kg o ug/l	1800	650
o-xilene	ug/kg o ug/l	<100	29
cromo	mg/kg o mg/l	58	<0.01
manganese	mg/kg o mg/l	380	1.2
ferro	mg/kg o mg/l	20000	2.1
arsenico	mg/kg o mg/l	4.1	0.052
alcalinità	mg/kg o mg/l	-	570
cromo VI	mg/kg o mg/l	0.37	<0.001
ORP	mV	-	-8
pH	-	-	6.96
solfati	mg/l	-	0
TOC	mg/kg	3900	-

timento del persolfato di tipo stazionario, ma con velocità decisamente differente tra i due prodotti; dopo 21 giorni infatti il quantitativo consumato nel test con AP-pH è stato pari a $4.2 \text{ g}_{\text{SP}}/\text{kg}_{\text{suolo}}$ nel reattore a basso dosaggio e $7.9 \text{ g}_{\text{SP}}/\text{kg}_{\text{suolo}}$ nel reattore ad alto dosaggio, quasi il doppio di quello consumato nel test con il PS-Ox, pari rispettivamente a $2.6 \text{ g}_{\text{SP}}/\text{kg}_{\text{suolo}}$ e $3.7 \text{ g}_{\text{SP}}/\text{kg}_{\text{suolo}}$. Da evidenziare che un incremento di consumo di ossidante all'aumentare del dosaggio utilizzato è un fenomeno osservato piuttosto frequentemente.

In considerazione del fatto che il decadimento del persolfato risulta costante nel tempo, con un andamento differente da quanto atteso (iniziale consumo con successiva stabilizzazione una volta soddisfatto il SOD), è necessario porre molta attenzione nell'utilizzo di questo parametro per il dimensionamento degli interventi e ciò soprattutto nel caso in cui il SOD influisca in modo significativo (elevato volume di acquifero da trattare).

2.2.3 Rimozione dei contaminanti

Per quanto concerne la rimozione dei contaminanti, sia AP-pH che PS-Ox si sono comportati in modo analogo; come osservabile nelle tabelle seguenti, non si è notata una differenza significativa di comportamento dei reattori con dosaggi di prodotto differente.

Sulle acque si è osservato un buon decremento delle concentrazioni dei contaminanti di interesse; in particolare i GRO sono passati da 5.3 mg/l a meno di 0.6 mg/l in 28 giorni, i DRO da 0.19 mg/l a $<0.05 \text{ mg/l}$ in 7 giorni

rimanendo stabili successivamente ed il benzene da 0.6 mg/l a 0.06 mg/l in 7 giorni e a $<0.0025 \text{ mg/l}$ dopo 28 giorni. Il campione di controllo ha invece evidenziato un andamento stabile, indicando che la rimozione osservata nei campioni trattati è effettivamente dovuta al processo di ossidazione.

Per quanto concerne il suolo, la rimozione sembra piuttosto limitata; i BTEXS sono risultati non rilevabili in tutti i campioni, compresi quelli di controllo, mentre gli idrocarburi GRO, DRO e ORO non hanno evidenziato un trend in diminuzione delle concentrazioni. Tenendo conto del fatto che si è osservata una certa variabilità dei dati relativi al suolo in un range di valori piuttosto limitato, non è stato possibile determinare se effettivamente si sia osservata o meno differente efficienza nel trattamento tra i due ossidanti confrontati e tra questi ed il campione di controllo. Ciò che si è notato è che per entrambi i reagenti, dopo i 28 giorni di prova, il persolfato residuo era ancora molto (oltre il 72-78% per AP-pH e ca.92% per PS-Ox con entrambi i dosaggi utilizzati), restando quindi disponibile per la degradazione dei contaminanti una volta che questi si desorbano a causa della modifica delle condizioni di equilibrio; di fatto i due dosaggi di reagenti utilizzati hanno avuto un comportamento analogo, comportamento che potrebbe rivelarsi invece differente nel lungo periodo nel caso in cui il quantitativo di ossidante utilizzato nei reattori a basso dosaggio non fosse sufficiente per degradare tutta la massa di contaminanti man mano desorbita.

Come riportato in tabella, durante il test sono stati analizzati anche alcuni composti organici volatili (VOCs) al

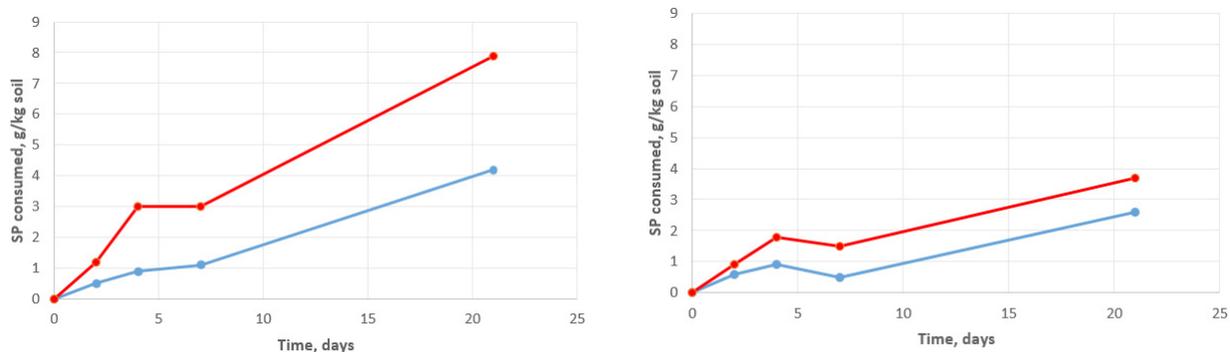


Figura 4. Confronto relativo al consumo di persolfato durante il test per la stima dell'SOD. Sinistra AP-pH, destra Persulfox (rosso high dose, blu low dose)

Tabella 4 – Risultati delle analisi preliminari effettuate sulle acque durante il test di laboratorio

analita	unità di misura	tempo 0	controllo		AP-pH -bassa		AP-pH - alta		PS-Ox - bassa		PS-Ox - alta	
			7	28	7	28	7	28	7	28	7	28
tempo (giorni)		0	7	28	7	28	7	28	7	28	7	28
DRO (C13-C22)	mg/l	0.19	0.22	0.28	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.11	<0.05	<0.05	<0.05
ORO (C22-C40+)	mg/l	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
GRO (C4-C13)	mg/l	5.3	3	3.4	0.6	0.25	0.11	<0.5	<0.4	0.24	<0.4	<0.4
benzene	ug/l	660	450	530	62	<0.5	0.57	<2.5	21	0.69	<2	<2
toluene	ug/l	26	8.5	11	<0.5	<0.5	<0.5	<2.5	<2	<0.5	<2	<2
etilbenzene	ug/l	100	33	11	1.6	<0.5	<0.5	<2.5	<2		<2	<2
m,p-xileni	ug/l	400	100	130	2	<0.5	<0.5	<2.5	<2		<2	<2
o-xilene	ug/l	17	6.7	11	<0.5	<0.5	<0.5	<2.5	<2		<2	<2
clorometano	ug/l	<20	<16	<16	<4	<4	<4	<20	<16	15	43	43
cloroetano	ug/l	<5	<14	<14	<1	<1	<1	<1	<4	<1	4.8	<4
bromometano	ug/l	<20	<16	<16	6.8	14	<4	<20	<16	7.7	<16	<16
acetone	ug/l	<100	<80	<80	220	170	54	<100	130	660	300	830
cromo	mg/l	<0.01	<0.005	<0.02	0.47	0.71	1.1	1.5	0.0076	0.026	0.029	0.094
manganese	mg/l	0.55	0.88	0.82	<0.005	<0.01	<0.005	<0.01	0.0087	<0.01	<0.005	<0.01
ferro	mg/l	0.62	1	0.61	0.26	<0.6	0.51	<0.6	3.8	3.5	5	6.1
arsenico	mg/l	0.018	0.016	0.015	0.3	0.35	0.45	0.56	0.012	<0.01	0.0093	<0.01
cromo VI	mg/l	<0.001	<0.001	<0.001	0.42	0.67	1100	1500	0.0067	0.017	0.031	0.096
ORP	mV	146	85	98	200	213	289	291	432	441	538	509
pH	-	7.1	7.03	7.08	12.68	12.49	12.05	13.06	6.7	6.55	6.55	6.43
persolfato residuo	mg/l	-	-	-	9.8	8.6	31	28	12	11	35	33
solforati	mg/l	0	0	0	1080	1700	2250	3700	320	680	520	500

Tabella 5 – Risultati delle analisi preliminari effettuate sui suoli durante il test di laboratorio

analita	unità di misura	tempo 0	controllo		AP-pH -bassa		AP-pH - alta		PS-Ox - bassa		PS-Ox - alta	
			7	28	7	28	7	28	7	28	7	28
tempo	giorni	0	7	28	7	28	7	28	7	28	7	28
DRO (C13-C22)	mg/kg	51	14	27	36	32	64	43	<5	28	14	27
ORO (C22-C40+)	mg/kg	120	23	46	78	60	150	88	<10	51	26	48
GRO (C4-C13)	mg/kg	39	57	52	50	57	39	51	45	89	42	75
benzene	ug/kg	<50	<25	<5	<25	<5	<10	<5	<50	<10	<50	<5
toluene	ug/kg	<50	<25	<5	<25	<5	<10	<5	<50	<10	<50	<5
etilbenzene	ug/kg	150	29	<5	<25	<5	<10	<5	<50	<10	<50	<5
m,p-xileni	ug/kg	320	100	25	<25	<5	<10	<5	<50	<10	<50	<5
o-xilene	ug/kg	<50	<25	<5	<25	<5	<10	<5	<50	<10	<50	<5

fine di verificare se si potesse osservare una produzione di trialometani o altri composti alogenati, in quanto questo effetto era stato osservato dal laboratorio in altre prove con persolfato attivato. Ciò che si è potuto osservare è una effettiva limitata produzione (concentrazioni sempre inferiori a 50 ppb) di alcuni composti, ed in particolare di bromometano con entrambi i reagenti, clorometano e cloroetano solo nel caso del PS-Ox, ed una produzione più significativa di acetone, composto spesso osservato anche con altri ossidanti.

2.2.4 Effetti secondari

Per quanto concerne gli effetti secondari (tab.4) si è osservato un incremento di CrVI in acqua significativo nei reattori con AP-pH (da un valore di concentrazione non rilevabile nei campioni T=0 e di controllo fino a 0.67 e 1.5 mg/l al termine dei test eseguiti rispettivamente a basso ed elevato dosaggio di reagente) e decisamente inferiore nei reattori con PS-Ox (da un valore di concentrazione non rilevabile nei campioni T=0 e di controllo, fino a 0.026 e 0.094 mg/l al termine dei test eseguiti rispettivamente a basso ed elevato dosaggio di reagente).

Questi andamenti sono correlabili con i valori di pH raggiunti e mantenuti durante il trattamento; nei reattori AP-pH infatti il parametro si è mantenuto su valori superiori a 12 per tutta la durata della prova; una diminuzione del pH sarebbe attesa nel reattore al consumarsi del persolfato nel caso in cui la prova fosse stata ulteriormente prolungata. Da considerare il fatto che in una prova di laboratorio l'effetto tampone del suolo è molto limitato, se non trascurabile e pertanto il pH tende a mantenersi elevato per un periodo piuttosto lungo, mentre nelle applicazioni in campo, l'acquifero presenta un potere tampone decisamente rilevante e influente sul trattamento.

Nel caso del PS-Ox il pH è passato da 7.1 iniziale a 6.43 al giorno 28 nel reattore con dosaggio alto; è possibile che tali valori potessero tendere a diminuire ulteriormente nel caso di prolungamento del test in quanto la decomposizione del persolfato genera acidi. Analoghe considerazioni a quelle precedenti sulla differenza di andamento del pH tra un test in laboratorio ed un'applicazione in campo possono essere effettuate in questo caso ma con effetto opposto sull'efficacia del trattamento (in campo gli effetti di riduzione del pH sono meno significativi grazie al potere tampone dell'acquifero).

Da notare che nel caso specifico, la prova di titolazione effettuata, sia con acidi che con basi, ha evidenziato un potere tampone del suolo piuttosto limitato nei confronti delle basi (una volta alzato il pH tende a diminuire molto lentamente) mentre decisamente più elevato nei confronti degli acidi (il pH tende a scendere difficilmente e a ri-aumentare piuttosto rapidamente).

3 PROVA IN CAMPO

3.1 Materiali e metodi

3.1.1 Obiettivi della prova

La prova è stata condotta dalla società In Situ Remediation Service Limited presso un sito in Ontario (CA) in cui era presente un plume contaminato da idrocarburi, che è stato di fatto suddiviso in due porzioni trattate con AP-pH e Persulfox™ (fig.5). Precedentemente a questo test nella medesima area erano già state effettuate delle applicazioni di AP-pH senza ottenere il raggiungimento degli obiettivi

di bonifica e riscontrando difficoltà operative correlate al mantenimento delle condizioni basiche nel sito.

Obiettivo del test era pertanto verificare l'effettiva efficacia del persolfato come agente ossidante per i contaminanti presenti e definire quale delle due soluzioni risultasse più efficiente da un punto di vista operativo.

3.1.2 Caratteristiche del sito

Il sito è caratterizzato dalla presenza di sabbie limose con intercalazioni di livelli con granulometria differente, sia più che meno fini, determinando una conducibilità idraulica variabile lungo la profondità, compresa tra 10^{-4} e 10^{-6} m/s; l'acquifero, di tipo non confinato, risulta abbastanza superficiale (soggiacenza ca. 2 m da p.c.) e presentava condizioni anaerobiche e contaminazione da idrocarburi totali (concentrazione totale circa 80 mg/l) e BTEXS con presenza di prodotto in fase libera; oggetto dell'intervento

è stato pertanto il livello superficiale di acquifero compresa la frangia capillare.

3.1.3 Caratteristiche dell'applicazione

Il plume è stato suddiviso in due porzioni trattate con i due differenti reagenti, in corrispondenza delle quali sono state condotte delle indagini specifiche per la verifica dei trattamenti in corso.

Le iniezioni sono state realizzate in corrispondenza di n. 10 postazioni per ogni porzione del plume; per entrambi gli ossidanti sono stati iniettati 200 L di soluzione per ogni punto, con agente ossidante diluito al 15% (circa 13 kg di ossidante per punto).

Le iniezioni sono state realizzate mantenendo una pressione inferiore a 175 kPa.

3.1.4 Attività di verifica realizzate

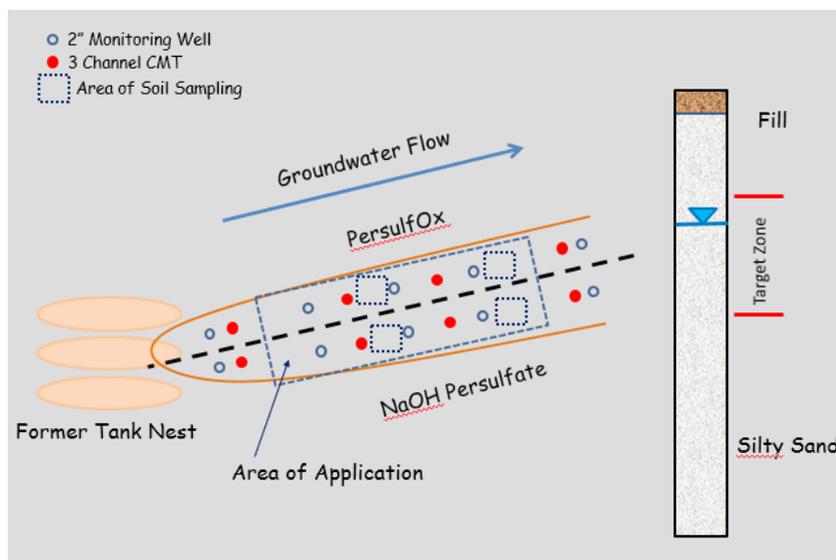


Figura 5. Suddivisione del plume nelle due porzioni di prova

Al fine di verificare sia la distribuzione degli ossidanti che la loro longevità, nonché l'efficacia del trattamento, sono stati utilizzati i dati relativi a:

- n. 10 piezometri di monitoraggio (diametro 2") fenestrati in un intervallo di 1.5 m a cavallo della superficie piezometria e posizionati a monte (2 punti), all'interno (6 punti) ed a valle (2 punti) dell'area di trattamento;
- n. 8 postazioni di campionamento puntuale CMT System (Continuous Multichannel Tubing System) con tre canali di campionamento ciascuno, posizionati a monte (2 punti), all'interno (4 punti) ed a valle (2 punti) dell'area di trattamento;
- postazioni di campionamento dei terreni all'interno di quattro aree di dimensioni 5 x 5 mq distribuiti su una

maglia di 0.5 m nell'intorno della zona di trattamento; per ogni punto sono stati prelevati 3 campioni in due differenti tempi (24 e 96 h dalle iniezioni), per un totale di oltre 1000 campioni analizzati.

È inoltre stato prelevato un numero limitato di campioni (n.4) per la verifica del possibile rilascio di metalli, e sono stati valutati possibili sottoprodotti degli agenti ossidanti, solfati e sodio in particolare, mentre non sono state effettuate analisi specifiche per verifica di sottoprodotti di degradazione dei contaminanti.

Ai fini di una verifica della qualità dei dati è stato prelevato ed analizzato un numero di campioni aggiuntivi (repliche) pari al 10% di quelli utilizzati nei monitoraggi.

3.2 Risultati

3.2.1 Distribuzione dei prodotti

Per la verifica della distribuzione dei reagenti nella zona di trattamento sono state eseguite delle determinazioni sui campioni di suolo prelevati dopo 24 e 96 ore dalle iniezioni, con particolare riferimento al pH (analisi sull'acqua interstiziale) nel caso di AP-pH ed al silicio (Si) caso di PS-Ox. Nella figura seguente sono riportate le distribuzioni dei parametri rilevate, definite utilizzando il dato relativo alla profondità intermedia di campionamento per ciascun parametro di interesse.

La distribuzione dei reagenti in fase di iniezione è stata analoga nei due casi, mentre si è osservata una longevità delle condizioni ideali di reazione piuttosto limitata nel caso del AP-pH; dopo 96 h dall'applicazione il pH nella zona di trattamento era già sceso al di sotto di 10 (fig. 7), pur essendoci presumibilmente ancora molto persolfato residuo. Nel caso del PS-Ox, invece, si osserva che i silicati (catalizzatore) si sono attenuati in modo non significativo (fig. 6) nel periodo di osservazione, indicando che il prodotto è in grado di mantenere la propria reattività nel corso della prova.

3.2.2 Efficienza del trattamento

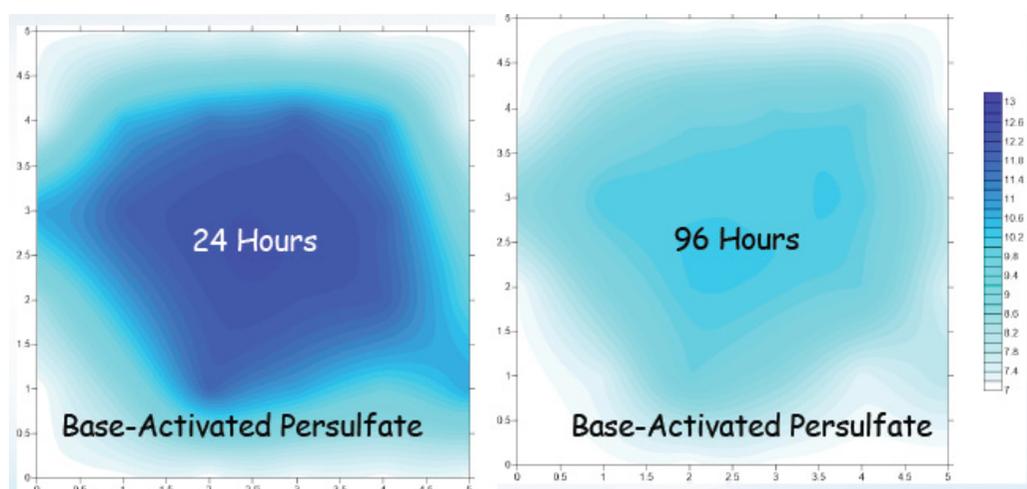


Figura 6. Distribuzione del Si nella zona di trattamento mediante e PS-Ox (catalyzed Persulfate) dopo 24 e 96 ore dall'iniezione. Concentrazioni in mg/l

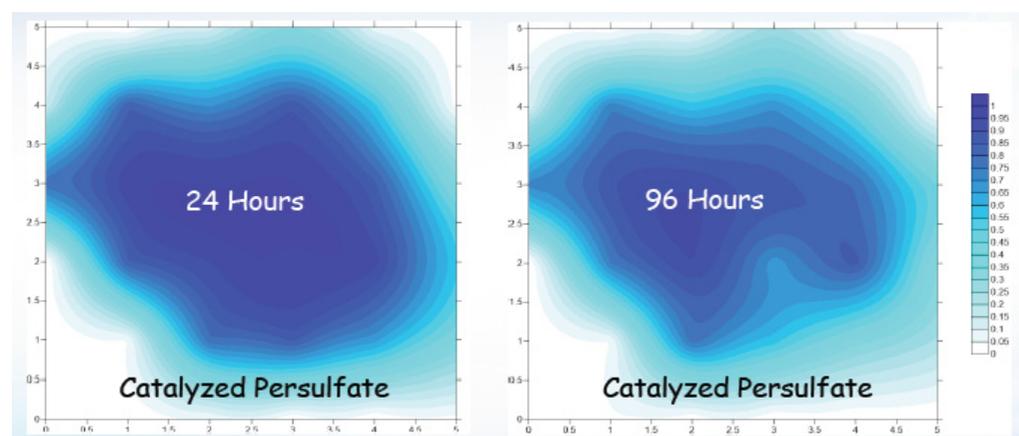


Figura 7. Distribuzione del pH nella zona di trattamento mediante AP-pH (base-activated Persulfate) dopo 24 e 96 ore dall'iniezione.

Il monitoraggio dei contaminanti di interesse è stato effettuato nei piezometri presenti all'interno di ogni area di trattamento; i grafici seguenti riportano i dati medi relativi ai piezometri interni alle zone di iniezione (n.3 per ogni area). In rosso sono indicati i dati relativi ai piezometri presenti nell'area di intervento del PS-Ox mentre in blu sono indicati i dati relativi ai piezometri nell'area di intervento con solo AP-pH; le linee verticali indicano le iniezioni effettuate, la prima di solo AP-pH in entrambe le aree e la seconda di AP-pH e PS-Ox nelle due differenti porzioni.

I dati, prelevati con cadenza bimestrale, evidenziano un ottimo rendimento del PS-Ox su tutte le frazioni idrocarburiche oggetto di bonifica, sia quindi sui BTEXS che sulle frazioni più pesanti (diesel range), efficienza che si osserva particolarmente su un periodo di monitoraggio

piuttosto lungo tenendo conto che si tratta di un intervento di ISCO. Il AP-pH, invece evidenzia, un rendimento più limitato nel corso del monitoraggio degli ultimi mesi.

Per quanto concerne il monitoraggio dei parametri secondari non si sono osservati incrementi significativi se non per quanto concerne il Na.

4 CONCLUSIONI

Le prove condotte in laboratorio ed i test pilota eseguiti in campo hanno permesso di comparare il nuovo persolfato catalizzato Persulfox™ con altre tipologie di ossidanti, principalmente a base di persolfato attivato alcalinamente.

In laboratorio i due persolfati hanno avuto un comportamento analogo in termini di rimozione dei contami-

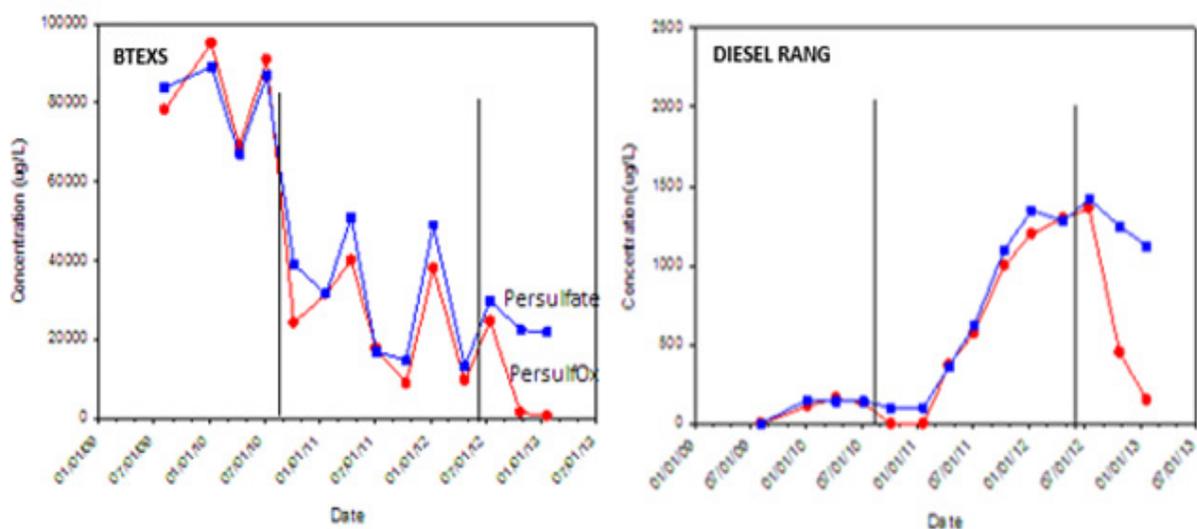


Figura 8. Andamento delle concentrazioni dei contaminanti principali in corrispondenza delle aree di intervento.

nanti, tuttavia il Persulfox™, rispetto al persolfato attivato alcalinamente ha evidenziato una domanda di ossidante del terreno inferiore, il che comporta, nelle applicazioni in campo, una richiesta totale di ossidante inferiore (fattore estremamente significativo nel caso di applicazioni su larga scala).

Per quanto concerne l'applicazione in campo, i due ossidanti hanno evidenziato una distribuzione analoga durante le iniezioni (dati dopo 24 ore), ma una maggiore longevità potenziale del Persulfox™ che non necessita, grazie alla presenza del catalizzatore, il mantenimento continuo di condizioni basiche per risultare attivo.

L'efficienza di trattamento dei contaminanti di interesse, sia i BTEX che i composti a catena più lunga, è risultata decisamente maggiore nella zona trattata con Persulfox™ e ciò sia nel breve periodo che dopo alcuni mesi dalle iniezioni, ad indicazione del fatto che il prodotto è stato

in grado di trattare anche le frazioni adsorbite sul suolo che man mano si siano desorbite a cause dalla modifica dell'equilibrio solido/liquido.

Ne segue che le prove condotte hanno evidenziato come il nuovo prodotto Persulfox™, a fronte di un'operatività più agevole e sicura rispetto al persolfato classico che necessita attivazione in campo, fornisce analoga, se non superiore efficienza di trattamento dei contaminanti ed una maggiore longevità nel sottosuolo.

5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

Bossmann S.H., Oliveros E., Gob S., Siegwart S., Dahlen E.P., Payawan L. et al. (1998) New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. Journ. Phys. Chem. 102: 5542-5550.

- Farone W.A., Azad M.H. (2010) US Patent 7,833,423. laboratorio che in campo.
- Farone W.A. (2013) Personal communication on research performed at Applied Power Concepts, Anaheim, CA, USA.
- Furman O.S., Teel A. L., Watts R.J. 2010) Mechanism of base activation of persulfate. *Env. Sci. Technol*; 44 (16): 6423-6428.
- Goyne, K.W., Chorover J., Zimmerman A.R., Komarneni S., Brantley S.L. (2004) Influence of mesoporosity on the sorption of 2,4,-dichlorophenoxyacetic acid onto alumina and silica. *Journ. Colloid and Interf. Sci.*, 272:10-20
- House D.A. (1962) Kinetics and Mechanism of Oxidations by Peroxydisulfate. *Chem Rev*, 62
- Huie R. E., Clifton C.L., Neta P. (1991) Electron transfer reaction rates and equilibria of the carbonate and sulfate radical anions. *Int. J. Rad. Appl. Instrum. C Radiat. Phys. Chem.* 38:477-481.
- ITRC- Interstate Technology & Regulatory Council (2005) Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, Second Edition. Disponibile su: <http://www.itrcweb.org/ISCO-2.pdf>
- McGregor R. (2013) Remediation Field Studies Evaluating the Effectiveness of Catalyzed Persulfate (PersulfOx™) vs. Activated Persulfate. *Regenesis Seminar Series*. Disponibile su: www.regenesis.com.
- Petri B.G., Watts R.J., Tsitonaki A., Crimi M., Thompson N., Teel A.L. (2011) Fundamentals of ISCO Using Persulfate in: *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*, R.L. Siegrist et.al.eds. Springer Press.
- Peyton G.R. (1993) The radicalchemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers. *Marine Chem* 41:91-103.
- US EPA (2013) Dense Non-Aqueous Liquids Treatment Technologies: Chemical Oxidation. CLU-IN website. Technology Innovation and Field Services Division. Disponibile su: <http://www.cluin.org>.
- Watts R.J. (2012) Super Oxide: Recent findings and potential future applications. Presentation at Southeastern In Situ Soil and Groundwater Remediation Conference, Raleigh, SC.
- Wilson S., Farone W., Leonard G., Birnstingl J., Leumbruni A. (2013) Persulfox: persolfato con catalizzatore: Tecnologia avanzata di ossidazione chimica In Situ (ISCO). Disponibile su: www.regenesis.com.
- Zhuravlev L.t. (2000) The Surface Chemistry of Amorphous Silica: The Zhuravlev Model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 173, 1-38.

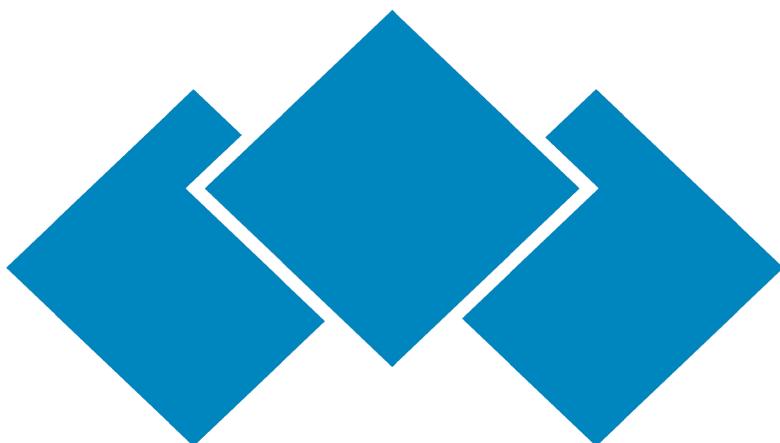
RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano il laboratorio PRIMA Environmental Inc., El dorado Hills, CA e l'IRSL (In Situ Remediation Services Limited) per il meticoloso lavoro svolto e per la condivisione dei dati e delle informazioni ottenute sia in

Ingenieria dell' Ambiente per il 2015 è sostenuta da:



Veolia Water Technologies Italia S.p.A.



UNICALCE

Innoviamo la tradizione



comieco

Consorzio Nazionale Recupero e Riciclo
degli Imballaggi a base Cellulosica